

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-230639
(43)Date of publication of application : 25.12.1984

(51)Int.CI. B01J 23/89
B01D 53/36
B01J 35/04

(21)Application number : 58-105738 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD
(22)Date of filing : 15.06.1983 (72)Inventor : ONO TETSUTSUGU
ICHIHARA SHOICHI
OHATA TOMOHISA
TERUI SADAO

(54) PREPARATION OF HONEYCOMB CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst composition showing high purifying capacity, by a method wherein Ce, Zr, iron, if necessary, Nd and, further, platinum are added to and mixed in activated alumina in an aqueous solution form and, after drying and baking, the impregnated alumina is dispersed in an aqueous medium to be supported by a honeycomb carrier.

CONSTITUTION: At least one element selected from a group consisting of Ce, Zr, iron and Ni, if necessary, at least one element selected from a group consisting of Nd, La and Pr and further, at least one element selected from a group consisting of platinum, Pd and Ph are added to and mixed in activated alumina in a form of an aqueous solution or dispersion of a soluble compound or an easily dispersible compound while the resulting mixture is dried and baked. The obtained catalyst composition is dispersed in an aqueous medium and the formed dispersion is supported by a honeycomb carrier having an integral structure. By this method, a catalyst composition showing stable high purifying capacity three components of CO, HC and NO_x in a wide range of an air-fuel ratio under a high temp. of 800° C or more is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭59—230639

⑯ Int. Cl.³
 B 01 J 23/89 識別記号 ⑯ 厅内整理番号 ⑯ 公開 昭和59年(1984)12月25日
 B 01 D 53/36 104 A 8314—4D 発明の数 1
 B 01 J 35/04 7624—4G 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑯ 排気ガス浄化用ハニカム触媒の製法 ⑯ 発明者 大幡知久
 ⑯ 特 願 昭58—105738 吹田市山田西 2 丁目 9 番 A—3
 ⑯ 出 願 昭58(1983) 6 月 15 日 —208
 ⑯ 発明者 小野哲嗣 ⑯ 発明者 照井定男
 尼崎市東園田町 4 丁目 153 の 1 大阪市東淀川区大道南 2 丁目 3
 ⑯ 発明者 市原昭一 —8
 豊中市新千里東町 2 丁目 6 番 A ⑯ 出願人 日本触媒化学工業株式会社
 41—202 ⑯ 代理人 山口剛男
 大阪市東区高麗橋 5 丁目 1 番地

明細書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用ハニカム触媒の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 活性アルミナにセリウムとジルコニウムと、鉄およびニッケルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種と、さらに必要によりネオジム、ランタンおよびプラセオジムよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種およびさらに白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を可溶性化合物または水易分散性化合物の水溶液または水性分散液の形で添加混合し、乾燥し焼成したのちえられた触媒組成物を水性媒体中に分散せしめ、これを一体構造を有するハニカム担体に担持処理せしめることを特徴とする排ガス中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物同時浄化用高温耐熱性排気ガス浄化用ハニカム触媒の製法。

(2) 触媒 1 リットル当たり、セリウム酸化物が CeO_2 として 5 ~ 30 ‰、ジルコニウム酸化物が ZrO_2 として 1 ~ 8 ‰、鉄酸化物が Fe_2O_3 として 0 ~ 10 ‰、ニッケル酸化物が NiO として 0 ~ 10 ‰ (ただし $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ として 0.5 ~ 1.5 ‰)、ネオジム酸化物が Nd_2O_3 として 0 ~ 10 ‰、ランタン酸化物が LaO として 0 ~ 10 ‰、プラセオジム酸化物が Pr_6O_{11} として 0 ~ 10 ‰ そして活性アルミナが Al_2O_3 として 50 ~ 200 ‰、さらに白金、パラジウムおよびロジウムからなる白金族元素のうち少なくとも 1 種が金属として 0.01 ~ 10 ‰ の範囲それぞれ担持せしめられてなることを特徴とする特許請求の範囲 (1) 記載の方法。

(3) セリウム酸化物含量がジルコニウムと鉄とニッケルの各酸化物の合計量より多いことを特徴とする特許請求の範囲 (1) または (2) 記載の方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は排気ガス浄化用ハニカム触媒の製法に関するものである。詳しく述べると排気ガス中に含まれる有害成分である炭化水素(以下HCとする)、一酸化炭素(以下COとする)および窒素酸化物(以下NO_xとする)を除去するためのハニカム触媒の製法に関するものであり、さらに詳しく述べると本発明は、内燃機関が空気対燃料比の化学量論的当量点近辺で燃焼せしめられて運転される際、安定してその排ガス中のHC、COおよびNO_xを同時に、実質的に無害化でき、かつ800℃以上の高温に曝されても劣化が少ない排気ガス浄化用高温耐久型モノリス触媒の製法に関するものである。

内燃機関の排気ガス中のHC、COおよびNO_x成分を1個の触媒コンバーターで同時に除去するための触媒、いわゆる三元触媒は53年規制対策車の一部に装着され、最近では燃費改良対策のためもあつて、三元触媒装

着車が増加している。この場合触媒の装着位置は床下が多く、他にエンジンのマニホールド直下に装着するケースもある。

この三元触媒コンバーターを装備したエンジンは化学量論的な空燃比(A/F)近辺で運転された時、上記3成分を最も効果的に浄化した排ガスを排出するが、さらに三元触媒をより効果的に作用させるため、燃料を噴射ポンプで一定A/Fを保つように供給する電子制御燃料噴射装置の他に、ベンチュリー気化器を用いて空燃比を制御する方式を採用する。しかし制御方式によつてはA/Fが化学量論的な当量点からかなり広いA/F範囲に触媒が曝される場合があり、また加減速等の激しい運転の変化の場合にはハニカム触媒の温度急上昇による熔融を防止するため、燃料供給が一部または全部カットされ、大巾にリーン空燃気にさらされる場合もある。

すなわち、三元触媒は常に理想的なA/F運転時の排ガスに曝されるわけではなく、この様な条件下で触媒が高温に曝される場合には触媒中に含ま

れる成分特にロジウムと白金は熱的劣化を受け易い。従つて広いA/F運転条件下でも安定した浄化性能を示し、劣化の少ない三元触媒が望まれることになる。また床下付近に搭載される三元触媒に関しては温度がエンジン位置搭載と比べて相対的に低いため触媒容量を大きくしたり、貴金属担持量を増やす等して性能を上げる必要がありコスト高になる欠点がある。

そこでエンジン直下の高い温度域で三元触媒が使用できれば反応速度が高いため触媒容量がコンパクトにできる利点がありコスト的に有利である。従つて800～1000℃の高温で劣化せず安定して使用できる三元触媒が望まれていた。

本発明は800℃以上の高温下A/Fの広い範囲で安定して高いCO、HCおよびNO_x成分の浄化性能を示す触媒組成物を提供し、かつ、その製造方法を提供することを目的とする。

本発明は従つて以下の如く特定することができるものである。

(i) 活性アルミナにセリウムとジルコニウムと、

鉄およびニッケルよりなる群から選ばれた少なくとも1種と、さらに必要によりネオジム、ランタンおよびプラセオジムよりなる群から選ばれた少なくとも1種およびさらに白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種を可溶性化合物または水易分散性化合物の水溶液または水性分散液の形で添加混合し、乾燥し焼成したのちえられた触媒組成物を水性媒体中に分散せしめ、これを一体構造を有するハニカム担体に担持処理せしめることを特徴とする排ガス中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物同時浄化用高温耐熱性排気ガス浄化用ハニカム触媒の製法。

(ii) 触媒1リットル当りセリウム酸化物がCeO₂として5～30%，ジルコニウム酸化物がZrO₂として1～8%，鉄酸化物がFe₂O₃として0～10%，ニッケル酸化物がNiOとして0～10%（ただしFe₂O₃+NiOとして0.5～1.5%）、ネオジム酸化物がNd₂O₃として0～10%，ランタン酸化物がLaOとして0～

10%、プラセオジム酸化物が Pr_6O_{11} として0~10%そして活性アルミナが Al_2O_3 として50~200%、さらに白金、パラジウムおよびロジウムからなる白金族元素のうち少なくとも1種が金属として0.01~10%の範囲それぞれ担持せしめられてなることを特徴とする上記(1)記載の方法。

(3) セリウム酸化物含量がジルコニウムと鉄とニッケルの各酸化物の合計含量より多いことを特徴とする上記(1)または(2)記載の方法。

本発明において使用される一体構造を有するハニカム担体としては通常セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、とくにコージエライト、ムライト、 α アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネット、ペタライト、スポジュメン、アルミノ・シリケート、珪酸マグネシウムなどを材料とするハニカム担体が好ましく、中でもコージエライト質のものが特に内燃機関用として好ましい。その他ステン

レス製またはフェクトラロイなどの酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造体としたものも使用される。これらモノリス担体は、押出成型法や、シート状素子を巻き固める方法で製造されたもので、そのガス通過口(セル型状)も6角、4角、3角さらにコルゲーション型のいずれでも採用しうる。セル密度(セル数/単位断面積)は150~600セル/inch²であれば十分に使用可能で好結果を与える。

本発明において用いる活性アルミナとしては比表面積50~180m²/gの活性アルミナが好ましく、その結晶形として γ 、 δ 、 θ 、 ϵ 、 κ となりうるもののが使用可能である。これらのうち特に好ましいアルミナは比表面積70~160m²/gの γ および δ 形の活性アルミナであり、完成触媒1%当り50~200%の間の量で担持される。

セリウム源としては硝酸セリウム、酢酸セリウム、亜酸セリウム、炭酸セリウム、水酸化セリウム、酸化セリウムが好ましく用いられる。

ジルコニウム源としては硝酸ジルコニル、酢酸

ジルコニル、水酸化ジルコニル、酸化ジルコニウムが好ましく用いられる。

鉄源としては硝酸鉄、水酸化鉄、酸化鉄、飽和鉄、蕪酸鉄アンモニウムが好ましく用いられる。

ニッケル源としては硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化ニッケルが好ましく用いられる。

また本発明において必要により用いられるネオジム、ランタン、プラセオジム源としては、いずれも、硝酸塩、酢酸塩、蕪酸塩、炭酸塩、水酸化物、酸化物の形が好ましい。

本発明に使用するセリウム、ジルコニウムおよび鉄および/またはニッケルの含量は完成触媒1%当りセリウム(CeO_2)として5~30%、ジルコニア(ZrO_2)として1~8%、酸化鉄(Fe_2O_3)として0~10%、酸化ニッケル(NiO)として0~10%、(ただし Fe_2O_3+NiO として0.5~1.5%)の範囲であり、また必要に応じて使用されるネオジミア(Nd_2O_3)、ランタナ(La_2O_3)、プラセオジミア(Pr_6O_{11})は各々0~10%、と

くに合計で0~15%の範囲であり、更に CeO_2 含量は ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO の総計の含量より多いことが好ましい。

本発明にかかる触媒は、とくにその触媒性能を高水準にえるために上記の元素と白金族元素即ち、白金、パラジウム、ロジウムとを次の方法にて調整した製造方法で作ることが必要である。すなわち、

(1) 一体構造を有するハニカム担体に、活性アルミナにセリウム、ジルコニウムおよび鉄および/またはニッケルおよび必要によりネオジム、ランタン、プラセオジム、さらに白金族金属の可溶性塩または微粉末状水酸化物、酸化物等の水溶液または水性分散液を添加混合し、乾燥、焼成して後、水性媒体を加えてスラリー化したものを担持させ、次いで乾燥あるいは必要により焼成して完成触媒とするか、または

(2) 一体構造を有するハニカム担体に、活性アルミナにセリウム、ジルコニウム、および鉄および/またはニッケルおよび必要によりネオジム、ランタン、プラセオジムの可溶性塩または微粉

末状水酸化物、酸化物等の水溶液または水性分散液を添加混合し、乾燥、焼成して固定化した後、さらに白金族金属の可溶性塩の水溶液を混合し、乾燥焼成または水素／窒素気流中で還元焼成して後、水性媒体を加えてスラリー化したものを担持させ、次いで乾燥あるいは必要により焼成して完成触媒とする。

これらの製造方法において乾燥は200℃以下、好ましくは100～180℃で、焼成は200～900℃、好ましくは400～800℃の間で行う。

本発明において、活性アルミナ、ジルコニウム、および鉄および／またはニッケルおよび必要によりネオジム、ランタン、プラセオジムを前記の範囲で使用し、かつ前記の製造方法で触媒を製造することが必要であるが、その理由としては、もともと前記元素の使用が三元触媒として主として広いA／F範囲で高活性を示し、A／Fの当量点近辺で高いCO、HC、NO_xの浄化性能を示し、高温における劣化を少なくさせているものの、前記方

法により製造することにより、ハニカム担体に全ての触媒元素が均一に分散され、特に白金族金属が均一に分散担持されるため、より一層劣化が少く、高活性を維持せしめることができるからである。

それに対し従来通常実施されている製造方法たとえばアルミナ等を担持し、次いで白金族金属を担持して完成触媒とする方法やアルミナ等の水性媒体のスラリー中に白金族金属の水溶性化合物を添加する方法においては完成触媒中の白金族金属が触媒担持層の表層に分布したり、白金族金属が例えば乾燥工程で移動したりするため触媒中の白金族金属の分散が均一になり難く高温で使用すると劣化しやすいことが知見された。

以下実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

市販コーナーライト質ハニカム担体（エヌ・コア社製）を用いて触媒を調製した。ハニカム担体は断面で1インチ平方当り300個のガス流通セルを有し、外径33mm、長さ76mmの円筒状に切

つたもので約6.5mlの体積を有していた。

硝酸第一セリウム[Ce(NO₃)₃・6H₂O] 106.7g、硝酸ジルコニル[ZrO(NO₃)₂・2H₂O] 41.7g、硝酸第二鉄[Fe(NO₃)₃・9H₂O] 38.9g、塩化パラジウム[PdCl₂・2H₂O] 1.052g、塩化ロジウム[RhCl₃・3H₂O] 1.34gを純水450gに加えて調製した水溶液と活性アルミナ（表面積100m²/gを有する）500gを十分に混合し、130℃で3時間乾燥した後、600℃で2時間焼成した。

上記のようにして得られた触媒成分含有アルミナを水中に分散してスラリーを調製し、前記ハニカム担体をこのスラリー中に1分間浸漬し、その後スラリーより引き上げ、セル内の過剰スラリーを圧縮空気でブローしてつまりをなくし、次いで130℃で3時間乾燥して完成触媒を得た。

この触媒1リットルあたりAl₂O₃ 130g、CeO₂ 11g、ZrO₂ 5g、Fe₂O₃ 2g、Pd 1.364g、Rh 0.136gが担持されていた。

実施例 2～4

実施例1におけるのと同様な手法で完成触媒を調製した。但し、触媒組成を第1表に示すように変化させた。

第1表 触媒1リットルあたり担持量(g/L)

	Al ₂ O ₃	CeO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	他	Pd	Rh
実施例1	130	11	5	2	—	1.364	0.136
2	130	20	4	3	—	1.364	0.136
3	160	13	5	2	—	1.364	0.136
4	90	8	3	1	—	1.364	0.136

実施例 5～1

実施例1におけるのと同様な手法で硝酸ネオジム[Nd(NO₃)₃・6H₂O]を水溶液に加え、完成触媒を調製した。即ち硝酸第一セリウム157.6g、硝酸ジルコニル18.1g、硝酸第二鉄84.3g、硝酸ネオジム54.3g、塩化パラジウム11.40g、塩化ロジウム1.45gを純水450gに加えて調

製した水溶液と活性アルミナ 500 g₂を混合し 130°Cで3時間乾燥後、600°Cで2時間焼成して得られた触媒成分含有アルミナを使用して、実施例1におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。

この触媒1リットルあたり、Al₂O₃ 120 g、CeO₂ 15 g、ZrO₂ 2 g、Fe₂O₃ 4 g、Nd₂O₃ 5 g、Pd 1.364 g、Rh 0.136 gが担持されていた。

実施例 5-2

実施例5-1におけるのと同様な手法で完成触媒を調製した。但し、硝酸ネオジムの代わりに硝酸ランタン [La(NO₃)₃·6H₂O] を使用した。

触媒1リットルあたり Al₂O₃ 120 g、CeO₂ 15 g、ZrO₂ 2 g、Fe₂O₃ 4 g、La₂O₃ 5 g、Pd 1.364 g、Rh 0.136 gが担持されていた。

実施例 5-3

実施例5-1におけるのと同様な手法で完成触媒を調製した。但し、硝酸ネオジムの代わりに硝酸プラセオジム [Pr(NO₃)₃·6H₂O] を使

用した。

触媒1リットルあたり、Al₂O₃ 120 g、CeO₂ 15 g、ZrO₂ 2 g、Fe₂O₃ 4 g、Pr₆O₁₁ 5 g、Pd 1.364 g、Rh 0.136 gが担持されていた。

実施例 6

実施例1におけるのと同様な手法で硝酸ニッケル [Ni(NO₃)₂·6H₂O] を水溶液に加え、完成触媒を調製した。即ち、硝酸第1セリウム 106.7 g、硝酸ジルコニル 41.7 g、硝酸第二鉄 38.9 g、硝酸ニッケル 36.3 g、塩化パラジウム 10.52 g、塩化ロジウム 1.34 g を純水 450 g に加えて調製した水溶液と活性アルミナ 500 g を十分に混合し、130°Cで3時間乾燥後、600°Cで2時間焼成して触媒成分含有アルミナを得た。このアルミナを用い、実施例1におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。

この触媒1リットルあたり、Al₂O₃ 130 g、CeO₂ 11 g、ZrO₂ 5 g、Fe₂O₃ 2 g、NiO 2 g、Pd 1.364 g、Rh 0.136 gが担持されていた。

実施例 7

ジルコニルの原料として酢酸ジルコニル水溶液 (200 g/L)、鉄の原料として酢酸第二鉄 [Fe(CH₃COO)₃·4H₂O] を使用した以外は実施例1におけるのと同様の方法で完成触媒を調製した。

実施例 8

セリウムの原料として酢酸セリウム [Ce(CH₃COO)₃] を使用した以外は実施例1におけるのと同様の方法で完成触媒を調製した。

実施例 9

実施例1におけるのと同様な手法で完成触媒を調製した。但し鉄源として、硝酸第二鉄の代わりに酸化第二鉄 (Fe₂O₃) を用いた。

即ち、硝酸第1セリウム 106.7 g、硝酸ジルコニル 41.7 g、塩化パラジウム 8.90 g、塩化ロジウム 3.41 g を純水 450 g に加えて調製した水溶液と酸化第二鉄 7.7 g および活性アルミナ 500 g を十分に混合し、130°Cで3時間乾燥後、600°Cで2時間焼成して触媒成分含有アル

ミナを得た。このアルミナを用い実施例1におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。

この触媒1リットルあたり、Al₂O₃ 130 g、CeO₂ 11 g、ZrO₂ 5 g、Fe₂O₃ 2 g、Pd 1.364 g、Rh 0.136 gが担持されていた。

実施例 10

パラジウムの原料として硝酸パラジウム 硝酸水溶液 [濃度 Pd 100 g/L]、ロジウムの原料として硝酸ロジウム [Rh(NO₃)₃·2H₂O] を使用した以外は実施例1におけるのと同様の方法で完成触媒を調製した。

実施例 11

硝酸第1セリウム 106.7 g、硝酸ジルコニル 41.7 g、硝酸第2鉄 38.9 g、塩化白金酸 [H₂PtCl₆·6H₂O] 13.93 g、塩化ロジウム 1.34 g を純水 450 g に溶解した水溶液と活性アルミナ 500 g を十分に混合し、130°Cで3時間乾燥した後で600°Cで2時間焼成して得られた触媒成分含有アルミナを使用して、実施例1におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。

この触媒 1 リットルあたり Al_2O_3 13.0 g, CeO_2 11.9, ZrO_2 5.9, Fe_2O_3 2.9, Pt 1.364 g, Rh 0.136 g が担持されていた。

実施例 1-2 および 1-3

実施例 1-1 におけるのと同様な手法で触媒を調製した。但し、触媒組成第 2 表に示すように変化させた。

実施例 1-4

実施例 1 におけるのと同様な手法で完成触媒を調製した。但し、触媒成分含有アルミナ調製方法を以下のように行つた。

硝酸第一セリウム 106.7 g, 硝酸ジルコニル 41.7 g, 硝酸第二鉄 38.9 g を純水 450 g に加えて調製した水溶液と活性アルミナ 500 g と十分に混合し、130 °C で 3 時間乾燥した後、700 °C で 2 時間焼成して得られた Ce, Zr, Fe を含むアルミナに塩化パラジウム 10.52 g, 塩化ロジウム 1.34 g を純水 450 g に加えて調製した水溶液とを十分に混合し、130 °C で 3 時間乾燥した後、600 °C で 2 時間焼成した。

上記のようにして得られた触媒成分含有アルミナを使用し、実施例 1 におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。

この触媒 1 リットルあたり、 Al_2O_3 13.0 g, CeO_2 11.9, ZrO_2 5.9, Fe_2O_3 2.9, Pd 1.364 g, Rh 0.136 g が担持されていた。

第 2 表	触媒 1 リットルあたり担持量 (g/L)						
	Al_2O_3	CeO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	他	Pd	Pt
実施例 5-1	1.20	1.5	2	4	Nd_2O_3 5.9	1.364	—
5-2	1.20	1.5	2	4	La_2O_3 5.9	1.364	—
5-3	1.20	1.5	2	4	Pr_6O_{11} 5.9	1.364	—
6	1.30	1.1	5	2	NiO 2.9	1.364	—
7	1.30	1.1	5	2	—	1.364	—
8	1.30	1.1	5	2	—	1.364	—
9	1.30	1.1	5	2	—	1.364	—
10	1.30	1.1	5	2	—	1.364	—
11	1.30	1.1	5	2	—	1.364	—
12	1.30	2.0	4	3	Nd_2O_3 5.9	—	1.364
13	1.20	1.5	2	4	—	1.364	0.136
14	1.30	1.1	5	2	—	1.364	0.136

比較例 1

実施例 1 におけるのと同様の市販コージエライト担体を用いて触媒を調製した。

活性アルミナを水性媒体に分散させスラリーを調製し、ハニカム担体をこのスラリーに 1 分間浸漬し、その後スラリーより引き上げ、セル内の過剰スラリーを圧縮空気でブローしてつまりをなくし、次いで 130 °C で 3 時間乾燥後、700 °C で 2 時間焼成した。担持アルミナ量は触媒 1 リットルあたり 13.0 g であつた。

上記のようにして得られたアルミナ被膜の形成された担体を硝酸第一セリウム、硝酸ジルコニル、硝酸第二鉄の混合水溶液に浸漬して、130 °C で 3 時間乾燥後、600 °C で 2 時間焼成した。

その後、上記処理した担体を塩化白金酸水溶液に浸漬し、130 °C で 3 時間乾燥後 500 °C で 2 時間焼成した。次いで塩化ロジウム水溶液に浸漬し、130 °C で 3 時間乾燥後 500 °C で 2 時間焼成して完成触媒を得た。

この触媒 1 リットルあたり、 Al_2O_3 13.0 g、

CeO_2 11.9, ZrO_2 5.9, Fe_2O_3 2.9, Pd 1.364 g, Rh 0.136 g が担持されていました。

比較例 2

実施例 1 におけるのと同様の市販コーナーを用いて触媒を調製した。

硝酸第一セリウム 1.9, 4.0 g, 硝酸ジルコニル 3.3, 4 g, 硝酸第二鉄 5.8, 4 g を純水 450 ml に加えて調製した水溶液と活性アルミナ 500 g を十分に混合し、130°C で 3 時間乾燥後 600°C で 2 時間焼成して得られた。Ce, Zr, Fe を含有するアルミナと水性媒体でスラリーを調製し、ハニカム担体をこのスラリーに 1 分間浸漬し、その後スラリーより引き上げセル内の過剰のスラリーを圧縮空気でブローしてつまりをなくし、次いで 130°C で 3 時間乾燥後 700°C で 1 時間焼成した。

上記のようにして得られた Ce, Zr, Fe を含有するアルミナ被膜の形成された担体を塩化白金酸水溶液に浸漬し、130°C で 3 時間乾燥後 500°C で 2 時間焼成した。次いで塩化ロジウム溶液に

浸漬し、130°C で 3 時間乾燥後 500°C で 2 時間焼成して完成触媒を得た。

この触媒 1 リットルあたり Al_2O_3 13.0 g, CeO_2 2.0 g, ZrO_2 4 g, Fe_2O_3 3 g, Pd 1.364 g, Rh 0.136 g が担持されていた。

比較例 3 ~ 5

比較例 2 におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。但し、触媒組成を第 3 表に示すように変化させた。

第 3 表 触媒 1 リットルあたり担持量 (g/L)

	Al_2O_3	CeO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	他	Pd	Rh
比較例 1	13.0	1.1	5	2	—	1.364	0.136
2	13.0	2.0	4	3	—	1.364	0.136
3	13.0	1.1	—	2	—	1.364	0.136
4	13.0	1.1	6	—	—	1.364	0.136
5	12.0	1.0	—	—	Nd_2O_3	1.364	0.136

比較例 6

比較例 1 におけるのと同様な手法で完成触媒を得た。但し触媒組成を第 4 表に示すように変化させた。

第 4 表 触媒 1 リットルあたり担持量 (g/L)

	Al_2O_3	CeO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	他	Pt	Rh
比較例 6	10.0	4	5	4	—	1.364	0.136

実施例 15

実施例 1 から 14 までの触媒と比較例 1 から 6 までの各触媒の高温耐久性を評価するために、以下に示す耐久走行を行つたあと、三元反応活性を調べた。

市販の電子制御方式のエンジン (8 気筒 4400 cc) を使用し、定常運転 (回転数 3000 rpm) 60 秒間、減速 (最低回転数 1800 rpm)、減速時には燃料がカットされ、大過剰の酸素空気気に曝される。) 7 秒間という周期のモード運転を行い、入口温度 810°C, SV 350.000 hr⁻¹ と

いう条件で、マルチコンバーターにつめられた触媒を 50 時間エージングした。

三元反応活性の評価は、エンジン排ガスを用いて A/F 振動法によつて行つた。使用したエンジンは 4 気筒 1800 cc で、A/F を 14.1 から 15.1 の間を 0.1 間隔で、CO, HC, NO の浄化率を測定した。各測定 A/F 値においては、1 秒周期で A/F を ±0.5 振動させた。また測定温度は入口 400°C, SV は 90,000 hr⁻¹ であつた。

上記のようにして測定した値を横軸に A/F、縦軸に浄化率をとつてプロットして三元特性曲線を作成し、CO, NO 浄化率曲線の交点 (クロス・オーバー・ポイントと呼ぶ) の浄化率と、その交点の A/F 値における HC 浄化率と、CO, NO 両方とも浄化率 80% 以上を示す A/F の範囲 (80% ウィンドウと呼ぶ) とを求めて、触媒の高温耐久性を評価した。

評価結果を第 5 表に示したが、本発明触媒は比較例に比べ CO と NO 浄化率曲線の交点 (クロス・オーバー・ポイントと呼ぶ) が高く、80% ウ

インンドウも広く高温耐久性にすぐれていた。

第 5 表 エンジン評価結果

No.	クロス・オーバー・ポイント			80% ウインドウ巾
	A/F	浄化率(%)	H/C浄化率	
実施例1	14.56	89	96	0.19
〃 2	14.55	88	96	0.17
〃 3	14.55	91	94	0.20
〃 4	14.54	85	91	0.14
〃 5-1	14.53	89	94	0.18
〃 5-2	14.54	88	93	0.17
〃 5-3	14.54	87	93	0.15
〃 6	14.55	86	90	0.14
〃 7	14.54	88	95	0.19
〃 8	14.56	90	96	0.20
〃 9	14.56	87	95	0.18
〃 10	14.55	88	96	0.19
〃 11	14.55	87	93	0.17
〃 12	14.54	88	94	0.18
〃 13	14.55	90	94	0.20
〃 14	14.55	87	95	0.17
比較例1	14.55	70	93	存在せず
〃 2	14.54	75	94	〃
〃 3	14.56	71	90	〃
〃 4	14.50	66	89	〃
〃 5	14.54	76	92	〃
〃 6	14.56	71	91	〃

